

Information Disclosure Statement**1. Japanese Patent Publication No. S 51-103191**

A method for preparing a thermoplastic resin composition comprising the steps of: melt-kneading 95 to 5 weight part of polybutylene terephthalate(PBT) resin with respect to 5 to 95 weight part of polyester resin, and simultaneously forming a composition having the dispersed resin particle size of equal to or less than $50\mu\text{m}$ in a matrix phase; and blending the mixture to be a solid phase.



特 許 願 (4)

50. 3. -7

昭和 年 月 日

①9 日本国特許庁

公開特許公報

特 許 官 長 官 殿

1. 発 明 の 名 称

ネフカソ センジュンソセップ センジュン
熱可塑性樹脂組成物の製造法

2. 発 明 者

住 所 ナゴヤシミドリクナルミナモトアサダシヤマ パシテ
名古屋市長区鳴海町字伝治山 8 番地
氏 名 ヤナカ ミノル
北 中 繁

3. 特 許 出 願 人

郵便番号 103-0000
住 所 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番地
名 称 (315) 東 レ 株 式 会 社
代表取締役 藤 吉 次 英

4. 添付書類の目録

(1) 明 細 書 1 通
(2) 願 書 の 副 本 1 通

50 027063

①特開昭 51-103191

④3 公開日 昭51. (1976) 9.11

②1 特願昭 50-27053

②2 出願日 昭50. (1975) 3. 7

審査請求 未請求 (全7頁)

庁内整理番号 7133 45
6911 45 7365 48
6911 45 6970 48
7133 45

⑤2 日本分類

265D12
265D101.1
265E1
265E011.1
25D328.2
25D48

⑤1 Int. Cl²

C08G 63/26
C08G 69/06H
C08L 67/02
C08L 77/02
C08L 77/06

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

熱可塑性樹脂組成物の製造法

2. 特 許 請 求 の 範 囲

ポリアミド樹脂 5 ~ 95 重量部に対して、ポリブチレンテレフタレート樹脂を 95 ~ 5 重量部の割合で溶融混練すると共にマトリックス相に分散されている分散相の樹脂の粒径が 30 μ 以下の組成物となした後、ついでこれを固相状態でさらに重合せしめることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物の製造法。

3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

本発明は、優れた機械的性質を有するポリアミド樹脂と熱可塑性ポリエステル樹脂との混合物に関するものであり、さらに詳しくは、ポリアミド樹脂 5 ~ 95 重量部とポリブチレンテレフタレート 95 ~ 5 重量部とを溶融状態で混練し、マトリックス相中に分散相を形成する樹脂相の平均粒径を 30 μ 以下にした後、当該混合

物を固相重合することを特徴とする優れた機械的性質を有する熱可塑性樹脂組成物の製造法を提供するものである。

従来から、ポリアミドおよびポリエチレンテレフタレートを中心とする熱可塑性ポリエステルは、優れた物理的、化学的性質を有しているため、繊維、フィルムをはじめ成形品用途に広く用いられている。しかしながらポリエチレンテレフタレートなどの熱可塑性ポリエステルを単独で用いた場合には、染色性の不足、耐熱水性の不足などの欠点があり、一方ポリアミドを単独で用いた場合には、吸水による機械的性質の低下や寸法変化が大きいこと、繊維として用いた場合に腰がないことなどの欠点があつた。これらの欠点を克服するため、ポリアミドとポリエチレンテレフタレートを中心とする熱可塑性ポリエステルとを溶融混合して紡糸し、繊維用途に用いることが逐々検討されてきた。ところがこれら公知のポリアミドと熱可塑性ポリエステルとの混合物を射出成形、押出成形などに

より製造される成形品用途に適用した場合、ポリアミドと熱可塑性ポリエステルとの間に相溶性が全くないため、成形時に凝集による相分離が進行し、機械的性質の極めて脆い成形品しか得られていないのが実情である。

そこで本発明者らはかかる欠点を解決するため鋭意検討した結果、次の方法によりポリアミドと熱可塑性ポリエステルとの混合物を用いた成形品の脆さを改善し得ることを見だし、本発明に到達した。すなわち熱可塑性ポリエステルの中から特にポリブチレンテレフタレートを用い、これをポリアミドと溶融状態で混練するとともにマトリックス相に分散されている分散相の樹脂の粒径を 30μ 以下となした後、これを固相状態でさらに重合をせしめるのである。かくすることによつて本発明で得た成形物は極めて強靱となる。

一般に線状高分子物質の機械的性質はその重合度に依存し、引張破断伸びや引張衝撃強さなどの性質は重合度が高くなればなるほど大きく

なることが知られている。

ところが減くべきことに本発明のポリアミドとポリブチレンテレフタレートの溶融混合物を固相重合したものは、あらかじめ固相重合等の操作により高重合度化したポリアミドとポリブチレンテレフタレートとを単に溶融ブレンドしたものに比べ、はるかに強靱であることが見いだされた。したがつてポリアミドとポリブチレンテレフタレートとの溶融ブレンド後の固相重合による強靱化は、単なる分子量の増大による効果だけではないことが明らかである。さらに減くべきことは、ポリブチレンテレフタレートとポリアミドとを特定の状態で混合した場合にのみ特異的に固相重合後の強靱化効果が認められることであり、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルを用いた場合には、ポリアミドと溶融混練後固相重合を行なつても強靱化効果はほとんど認められないことである。

以下さらに具体的に本発明法について述べる。
まずポリアミドを用意する。

本発明に用いるポリアミドは一般式 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ または $\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{CO}$ (ここで $n: 3 \sim 11$) で示される ω -アミノ酸または ω -ラクタムから得られるポリアミド、ヘキサメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、 m -キシリレンジアミン等のジアミンと、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン酸、テレフタル酸等の二塩基酸とから導かれるポリアミドの単独重合体、共重合体または混合重合体等いずれのポリアミドでも用いられる。これは公知の方法で得られる。

次にポリブチレンテレフタレートを用意する。本発明に用いるポリブチレンテレフタレートはテレフタル酸またはテレフタル酸ジメチルとブタンジオールまたはテトラヒドロフランとから得られ、少量の共重合成分としてフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸などの二塩基酸およびまたはエチレングリコール、ヘキシレングリコール、ポリエチレングリコールなどのジオール類が含まれている共重合体も使用できる。

両ポリマーを準備したら両者を混合して溶融

混練をする。混合比はポリアミド樹脂 5 ~ 95 重量部に対してポリブチレンテレフタレート樹脂を 95 ~ 5 重量部の割合であつて、かつ両者の和が 100 重量部となるような割合で混合する。ついで溶融混練する。本発明にあつては以下で述べる固相重合による強靱化効果を、効果的にするためには、ポリアミドとポリブチレンテレフタレートとの混合状態を特定化する必要がある。すなわちマトリックス相中に分散相を形成する部分の分散粒径が 30μ 以下、より好ましくは 10μ 以下とすることが必要である。分散粒径が 30μ をこえると、固相重合による強靱化効果が十分発現しないため好ましくない。そこでこのような混合状態を達成するために、ポリアミドとポリブチレンテレフタレートとを混練する方法としては、いかなる方法を用いてもよいが、たとえば次のような方法がある。

- (1) 両成分の粉末あるいはペレットを押出機に供給し、溶融状態で激しく混練する。
- (2) 両成分が可溶である溶媒にとかし、溶液

状態で混合し溶媒を減圧させるか、非溶媒を加えて両成分の混合粉末沈殿を得る。などである。

かくして得た混合物のマトリックス相中に分散する分散相の樹脂の粒径は 50μ 以下であるが、該粒径を調べるにはたとえば溶融混練して得た混合物を冷却して固化し、固化物断面を切断して顕微鏡等で分散相の粒径を測定して判断する。粒径が大きければ溶融混練をより激しくする等の処置をとつて 50μ 以下の分散相をもつ混合物を得る。そして固相状態で重合をする。

本発明でいう固相重合とは、従来公知のポリエステルあるいはポリアミドに対する固相重合法のいかなるものも用い得る。固相重合温度のとり得る上限は、ポリアミドとポリブチレンテレフタレートとの混合組成比で変化する。ポリアミドがマトリックス成分となる組成比では固相重合温度の上限はポリアミドの融点であり、ポリブチレンテレフタレートがマトリックス成分となる組成比ではポリブチレンテレフタレー

トの融点(約 225°C)が上限となる。固相重合温度の下限は、 120°C 程度以上である。

固相重合時間は、操作する固相重合温度により変化するが、一般には3~72時間が適当である。固相重合に用いる温度と時間との組み合わせの好適な範囲は、固相重合後の樹脂混合物を差動走査熱量計(以下DSCと記す)により測定したときの融解ピークの特徴を用いて適切に決定し得ることが、本発明の検討において認められた。すなわち好適な固相重合の時間と温度の範囲は、樹脂混合物中のいずれか1種の樹脂成分に注目し(通常は最多組成比を占める樹脂を選べばよい)その融解ピークをDSCにより $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で測定したとき、その融解ピークが 100°C と当該樹脂の融点との間で多重吸熱ピークを示すような範囲に選べばよい。比較的高温の固相重合を行なつた場合には融解ピークの多重化は短時間で起り、低温で固相重合を行なつた場合には融解ピークを多重化させるのに比較的時間が必要であり、固相重

合による融解多重ピークの出現と、固相重合による強化効果の発現とは良い対応が認められた。

なお、この融解多重ピークが、その融解ピークに注目している樹脂以外の樹脂の融解ピークであるか否かは、一度融解した試料を空气中に取り出す等して比較的急冷した試料を再度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温して融解ピークを観測することにより確認することができる。すなわち、固相重合により融解ピークが多重化した場合には、そのピークは一度融解することにより再び現われることはないが、他の樹脂成分の融解ピークである場合には再びその融解ピークは出現することから、両者を区別することができる。

固相重合は熱的には比較的高温における長時間の熱処理に対応するため、固相重合した試料にはその熱処理に応じた構造が生じ融解ピークが多重化するが、固相重合により生じた構造は一度融解することにより、消失してしまうからである。

固相重合を効率よく行なうためには、 1mmHg 以下の減圧度を用いるのが好ましいが、予熱した不活性ガスを流すことにより、常圧でも固相重合を行なうことが可能である。本発明において用いる固相重合条件は、少なくとも樹脂混合物の溶融粘度が固相重合する前に比べて上昇するように設定する必要があり、溶融粘度の上昇しない範囲で用いられる通常の乾燥条件とは本質的に異なる。固相重合により良好な機械的性質が発現するようになる樹脂混合物の溶融粘度は、固相重合する前のポリアミド樹脂およびポリブチレンテレフタレートの溶融粘度によつても異なるが、例えばポリ-ε-カプロラクタムとポリブチレンテレフタレートとを用いた場合樹脂混合物の固相重合後の見掛けの溶融粘度は 30×10^{-3} ポイズ程度以上(ASTM D 1238およびJIS K 6760に準じて製作されたメルトインデキサーを用い、温度 250°C 、荷重 1kg を用いて測定したときの見掛けの溶融粘度)であり、ポリヘキサメチレンアジバ

実施例 1, 2, 3

A B T M D 1 2 3 8 および J I S K 6 7 6 0 に準じて製作されたメルトインデキサーを用い、温度 250℃、荷重 1 kg を用いて測定したときの見掛けの溶融粘度（以下単に溶融粘度と記す）が 1.2×10^3 ポイズのポリ-ε-カプロラクタムチップと溶融粘度が 2.5×10^3 ポイズのポリブチレンテレフタレートチップとを所定量ドライブレンドし、250℃に設定した直径 30 mm、L/D 2.23、圧縮比 3.0 のフルフライトスクリューを有する押出機を用いて溶融状態で造粒した後ガット状に押し出して水冷し、約 3 mm の長さで切断してペレタイズした。このペレットの溶融粘度は $1.5 - 1.8 \times 10^3$ ポイズの範囲であつた。このペレットを 190℃、0.5 mmHg の減圧下に 21 時間固相重合し、溶融粘度が $1.8 - 3.2 \times 10^3$ のペレットを得た。このペレットを用いて 250℃に設定したホットプレスにより厚さ約 0.8 mm のシートを圧縮成形し、このシートから打ち抜き法により、ダンベル型

ミドとポリブチレンテレフタレートを用いた場合、樹脂混合物の固相重合後の見掛けの溶融粘度は 5×10^3 ポイズ程度以上（温度を 280℃に設定する他は上記と同一の条件で測定したときの見掛けの溶融粘度）にする必要がある。

このように本発明はポリアミドとポリブチレンテレフタレートとを特定の状態の混合物が得られるよう溶融混合し、しかる後に固相状態において重合することによつてすぐれた機械的性質の樹脂混合物を得ることを本質とするが、この本質を逸脱しないかぎり他の操作をさらに本発明に付与することも可能である。例えば両ポリマーを溶融混合する際、ポリアミドまたは／およびポリブチレンテレフタレートに対する重合促進剤、耐熱剤、耐候剤、粘度安定剤、着色剤、染料、離型剤、結晶核剤、可塑剤等の添加剤の他、ガラス繊維、炭素繊維、アスベスト繊維等の繊維状補強剤、タルク、クレー、炭母、ケイ酸カルシウム、ケイ砂、ガラスビーズ等の粒状充填剤等を共存させることもできる。

以下実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

引張試験片を得た。この試験片を用いて機械的性質を測定し表 1 の結果を得た。機械的性質は、温度 23℃、相対湿度 65% のふん囲気下においてひずみ速度 50 mm/分の引張試験およびハンマ容量 30 kg・cm、ハンマ持ち上げ角 12° の引張衝撃試験を行なうことにより評価した。なお溶融ブレンドチップ中の分散状態は、ウルトラミクロームにより約 5 μ の厚さに切り出した試料を、スライドガラスとカバーガラスの間に液体パラフィンを用いて封入し、位相差顕微鏡により観察して行なつた。比較例として重合度の高いポリ-ε-カプロラクタム（溶融粘度 9.5×10^3 ポイズ）とポリブチレンテレフタレート（溶融粘度 5.6×10^3 ポイズ）とを同一押出機で溶融ブレンド、ペレタイズ後、80℃、16 時間、1 mmHg の減圧下に乾燥したペレットを用いて同様の測定を行なつた。この結果高重合度ポリアミドと高重合度ポリブチレンテレフタレートとを単に溶融ブレンドしたもの比べて、本発明にかかる溶融ブレンド後の固相重合によ

り高重合度化したものは、破断伸び、引張衝撃強さともに大きく極めて強靱である。

表 1

項 目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
ナイロン 6/ポリブチレンテレフタレート 混合比（重量比）	80/20	50/50	20/80	80/20	50/50	20/80
溶融ブレンドチップ中の分散粒径	約 10 μ	約 10 μ	約 10 μ	約 10 μ	約 10 μ	約 10 μ
固 相 重 合	温 度 (℃)	190	190	190	—	—
	時 間 (hrs)	21	21	21	—	—
溶融粘度 ($\times 10^3$ poise)	18	32	32	82	59	58
引張弾性率 (kg/cm^2)	159	146	143	159	148	141
引張降伏強さ (kg/cm^2)	693	628	571	580	— ^{a)}	— ^{a)}
引張降伏伸び (%)	6	5	8	6	— ^{a)}	— ^{a)}
引張破断強さ (kg/cm^2)	609	691	500	689	547	530
引張破断伸び (%)	150	270	250	20	7	7
引張衝撃強さ (kg-cm/cm^2)	170	280	380	80	20	30

a) 脆性破断のため降伏を示さない。

表 2

か高重合度化したものは、破断伸び、引張衝撃強さともに大きく極めて強である。

比較例 4, 5, 6

実施例 1, 2, 3 で述べたポリブチレンテレフタレートに代わりのポリエチレンテレフタレート（メルトインデキサーにより温度 275℃、荷重 1kg を用いて測定したときの見掛けの熔融粘度が 3.0×10^3 poise のもの）を用い、実施例 1～3 と同じスクリーンを備えた 30mmφ 押出機およびホットプレスの設定温度を 280℃ に保つた他は、実施例 1, 2, 3 と全く同様の操作を行ない表 2 の結果を得た。

（本頁以下空白）

項 目		比較例 4	比較例 5	比較例 6
ナイロン 6/ポリエチレンテレフタレート 混合比（重量比）		80/20	50/50	20/80
熔融ブレンドチップ中の 分散相粒径		約 10 μ	約 15 μ	約 10 μ
固 相 重 合	温 度 (℃)	190	190	190
	時 間 (hrs)	21	21	21
熔融粘度 ($\times 10^3$ poise)		12	11	11
引張弾性率 (kg/cm^2)		168	161	142
引張降伏強さ (kg/cm^2)		786	760	644
引張降伏伸び (%)		6	6	5
引張破断強さ (kg/cm^2)		618	610	380
引張破断伸び (%)		160	23	70
引張衝撃強さ ($kg\cdot cm/cm^2$)		76	37	46

この結果、ポリブチレンテレフタレート（実施例 1, 2, 3）の場合にくらべてポリエチレンテレフタレートでは機械的性質のうち特に引張衝撃強さ、破断伸びが劣り、ポリアミドと熱可塑性ポリエステルとの混合物の脆さを改善することができない。

実施例 4, 5

メルトインデキサーにより、250℃、荷重 1kg を用いて測定したときの見掛けの熔融粘度が 1.0×10^3 ポイズのポリ-ε-カプロラクタムペレットと同一条件下で測定したときの見掛けの熔融粘度が 2.0×10^3 ポイズのポリブチレンテレフタレートペレットとを重量比で 8:2 になるよう計量し、ドライブレンドした後、押出機のスクリーン形状、スクリーン回転数を種々変化させて熔融混練した後、ガット状に押し出して水冷し約 3mm の長さで切断してペライズした。これらペレットについて分散組織を顕微鏡により観察したところ混練条件により、約 10 μ ～ 約 50 μ の範囲で分散状態が変化し

ていた。これらペレットを 190℃、0.5 mmHg 以下の減圧下に 21 時間固相重合したものを実施例 1, 2, 3 と同様の方法で機械的性質を評価し表 3 に示す結果を得た。この結果分散相粒径が 30 μ を超えると、引張破断伸び、引張衝撃強さの低下が著しく、固相重合による強靱化効果が発現しないことが明らかである。

（本頁以下空白）

表 3

項 目		実施例 4	実施例 5	比較例 7	比較例 8
スクリー形状	直 径	30 mm	30 mm	15 mm	15 mm
	L/D	223	223	140	140
	圧縮比	30	30	20	20
	タイプ	フルフライト	フルフライト	フルフライト	
スクリー回転数 (r.p.m)		60	16	100	30
溶融ブレンドチップ中の分散相粒径		約10 μ	約30 μ	約40 μ	約50 μ
固 相 重 合	温 度 (°C)	190	190	190	190
	時 間 (hrs)	21	21	21	21
溶 融 粘 度 ($\times 10^3$ poise)		17	14	13	15
引張弾性率 (kg/cm^2)		155	154	159	156
引張降伏強さ (kg/cm^2)		716	710	704	692
引張降伏伸び (%)		61	62	57	61
引張破断強さ (kg/cm^2)		728	650	634	630
引張破断伸び (%)		220	122	8	15
引張衝撃強さ ($kg\cdot cm/cm^2$)		374	109	77	60

機械的性質を評価し、表4の結果を得た。

表 4

項 目	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 9
ナイロン66/ポリブチレンテレフタレート 混合比(重量比)	80/20	50/50	20/80	50/50
溶融ブレンドチップ 中の分散相粒径	約10 μ	約10 μ	約10 μ	約10 μ
固 相 重 合	温 度 (°C)	200	200	200
	時 間 (hrs)	15	15	15
溶 融 粘 度 ($\times 10^3$ poise)		25	31	28
引張弾性率 (kg/cm^2)		164	152	150
引張降伏強さ (kg/cm^2)		792	753	631
引張降伏伸び (%)		6	6	5
引張破断強さ (kg/cm^2)		620	605	632
引張破断伸び (%)		85	110	132
引張衝撃強さ ($kg\cdot cm/cm^2$)		151	137	192

a) 脆性破断のため降伏を示さない。

実施例 6, 7, 8

メルトインデキサーにより275℃、荷重1kgを用いて測定したときの見掛けの溶融粘度が 1.3×10^3 poiseのポリヘキサメチレンアジバミドのチップと、同一条件下で測定した見掛けの溶融粘度が 1.8×10^3 poiseのポリブチレンテレフタレートチップを所定量ドライブレンドし、280℃に設定した実施例1～3と同じスクリーを備えた30mmφ押出機のホッパ一部に供給し溶融状態で混練した後、ガット状に押し出して水冷し、約3mmの長さで切断してペレタイズした。これらペレットの溶融粘度は $1.4 \sim 1.6 \times 10^3$ poiseの範囲であつた。このペレットを200℃、0.5mmHg以下の減圧下で15時間固相重合し、見掛けの溶融粘度が $25 \sim 31 \times 10^3$ poiseのペレットを得た。このペレットを用いて、280℃に設定したホットプレスにより厚さ約0.8mmのシートを成形し、このシートから打ち抜き法により、ダンベル型引張試験片を得、実施例1, 2, 3と同様の方法で

比較例として重合度の高いポリヘキサメチレンアジバミド(溶融粘度 2.2×10^3 ポイズ)とポリブチレンテレフタレート(溶融粘度 2.8×10^3 ポリアミド)とを同一押出機で溶融ブレンド、ペレタイズ後、80℃、16時間、1mmHgの減圧下に乾燥したペレットを用いて同様の測定を行なつた。この結果、高重合度ポリマ同志を単に溶融ブレンドしただけでは、極めて脆いものしか得られない一方、本発明の溶融ブレンド後の固相重合により高重合度化したものは極めて強靱であることが明らかである。

特許出願人 東レ株式会社

5. 前記以外の発明者

ナゴヤシテイリクナルミチノウロメガチヤヤ
名古屋市緑区鳴海町緑ヶ茶屋 1 9 6
ヤリムラシムンイチロウ
桐村 俊一郎

ナゴヤシミナミクシジウサロウ
名古屋市南区四糸町 1 - 6 4
コノヤシヒロカズ
小林 裕和

ナゴヤシシロウクムラタモチロウ
名古屋市昭和区村雲町 1 0 - 3
カワイヤシゲ
河合 清成